

④日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

②公開特許公報(A) 昭60-51625

③Int.Cl.

C 03 B 37/018
8/02
C 03 C 1/02
// C 03 B 20/00

識別記号

厅内整理番号

④公開 昭和60年(1985)3月23日

6802-4G
7344-4G
6674-4G
7344-4G

審査請求 来請求 発明の数 1 (全4頁)

⑤発明の名称 透明ガラス体の製造方法

⑥特 願 昭58-156350

⑦出 願 昭58(1983)8月29日

⑧発明者 塙 文明 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑨発明者 中原 基博 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑩発明者 大森 保治 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑪出願人 日本電信電話公社

⑫代理人 弁理士 杉村 雄秀 外1名

明細書

1. 発明の名称 透明ガラス体の製造方法

2. 特許請求の範囲

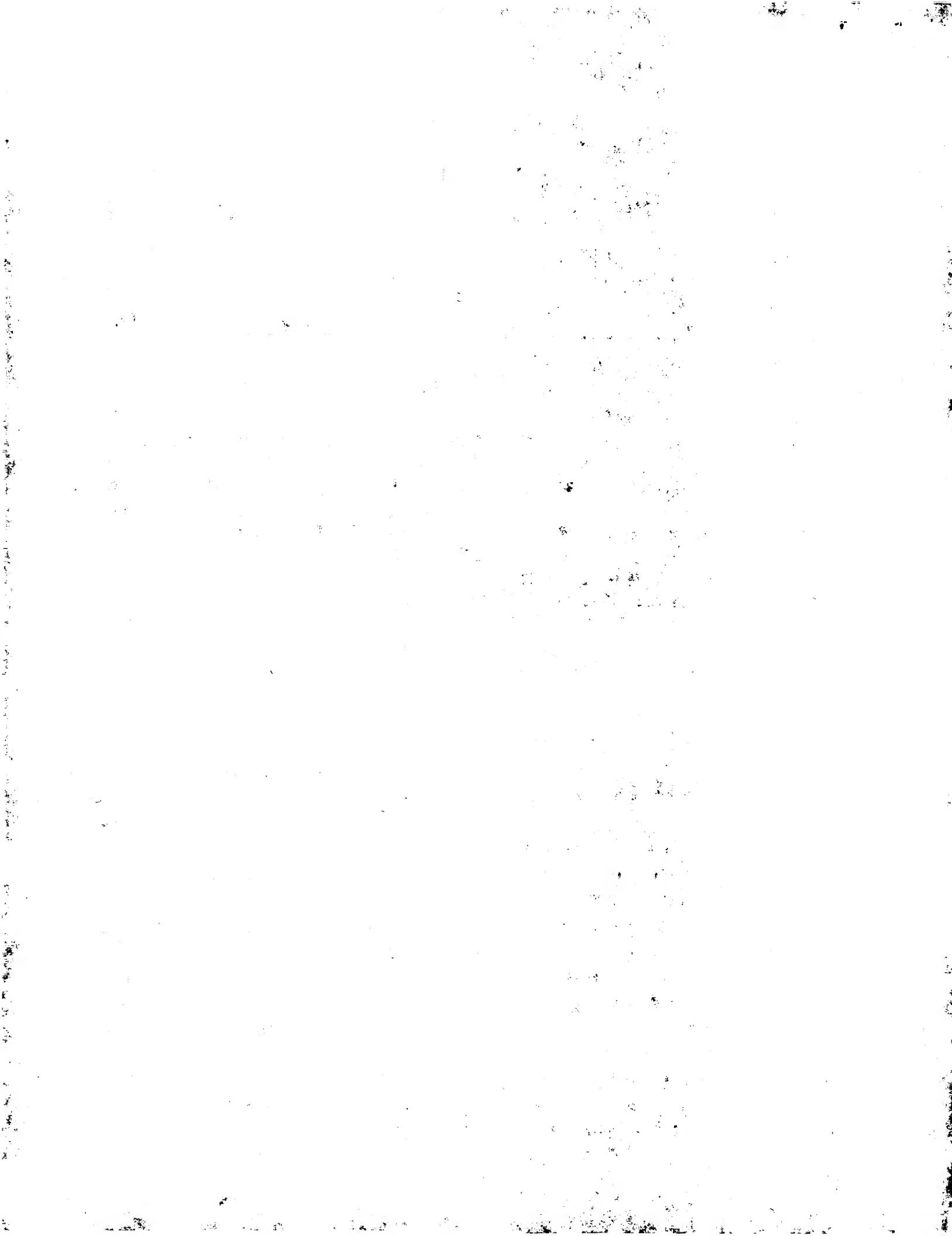
1. ガラス微粒子を出发材に付着、堆積させてガラス微粒子の集合体を形成する工程と、ガラス微粒子の集合体を高温度中で熱処理して透明ガラス化する工程とを含む透明ガラス体の製造方法において、該ガラス微粒子の集合体を熱処理する際の雰囲気を D₂ または D₂O を含んだ雰囲気とすることを特徴とする透明ガラス体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は石英系ガラス中のO日基をアイソトープ置換(C-H → O-D)した光ファイバ用母粉とし

て光ファイバの使用波長域である0.8 ~ 1.4 μm帯での初期損失(放射波を照射する前の損失)を増加するので、放射線照射による損失増加は小さいが全損失は大きくなるという問題がある。そこでこの分野ではO日基をOD基に置換することによりOD基による段階の波長帯をすらし初期損失が小さく、かつ耐放射線特性に優れた光ファイバが望まれている。

光ファイバ中に含有されるO日基をOD基に置換する方法として、従来は鉛ファイバ(通常のファイバはファイバ表面を保護する目的でシリコーン樹脂などで被覆されているが、何も被覆されていないファイバを鉛ファイバと称している)をD₂ガス雰囲気中で熱処理する方法や、アリコーム



特開昭60- 51625 (2)

する時間が長い。例えば外径 1.8 cm のファイバを O H → O D 換換する場合、6～10 時間を要する。さらに却ファイバで O H → O D 換換を行うので別工場で被膜を行う必要があり、取り扱いが困難である。

従来の方法では、置換されたブリフオームをファイバ化するので、ファイバ表面にシリコーンを被膜でき、また長尺 O D ファイバが製造可能であるが、置換に要する時間が著しく長い欠点がある。例えば外径 1.0 mm のアリフオームを中心部まで置換する場合、40～50 時間を要する。

本発明はこれらの欠点を解決するため、ガラス微粒子を形成する工程と、これを焼成する工程から成る透明ガラス体の製造方法において、焼成炉の雰囲気を D₂O または D₂ を含んだ雰囲気とするものであり、以下本発明を光ファイバの製造に適用した例を図面を用いて詳細に説明する。

第 1 図は本発明の一実施例の概略図であつて、1 はガラス微粒子の集合体（以下多孔質母材と称す）、2 は発熱材、3 は加熱炉の本体、4 は発熱

体、5 は D₂O を充填した容器、6 は D₂O、7 は D₂O の温度を測定する温度計測器、8 はキャリアーガス導入口、9 は D₂O の蒸気を加熱炉の中に送り込む配管、10 は配管 9 を加熱するヒータ、11 は He ガス導入口、12 は脱水剤の導入口、13 は排気口、14 は回転および上下移動装置である。

多孔質母材 1 を製造する方法には、気相軸付け法と外付け法があるが、本発明は多孔質母材 1 の製造方法に限定されるものでない。また多孔質母材 1 を製造する原料としては、四塩化ケイ素、四塩化ゲルマニウム、三塩化リンなどのハロゲン化合物やアルキルシリケート（ケイ酸の部分または完全アルキルエスカル）、さらには水晶を粉砕したもの等ガラス化可能なものであれば何でもよく、特に規定されるものではない。

つぎに第 1 図の実施例によつてアイソトープ置換（O H → O D）を行う手順を説明する。

多孔質母材 1 を加熱炉 3 の内部に導入して He ガス導入口 11 から He ガスを炉内に導入する。

つぎに発熱体 4 により炉内を所定の温度に上げる。所定の温度になつた後、キャリアーガス導入口 8 からキャリアーガスを流して D₂O の蒸気を配管 9 を経て炉内に送り込む。ここで D₂O は温度計測器 7 により測定の温度に制御される。

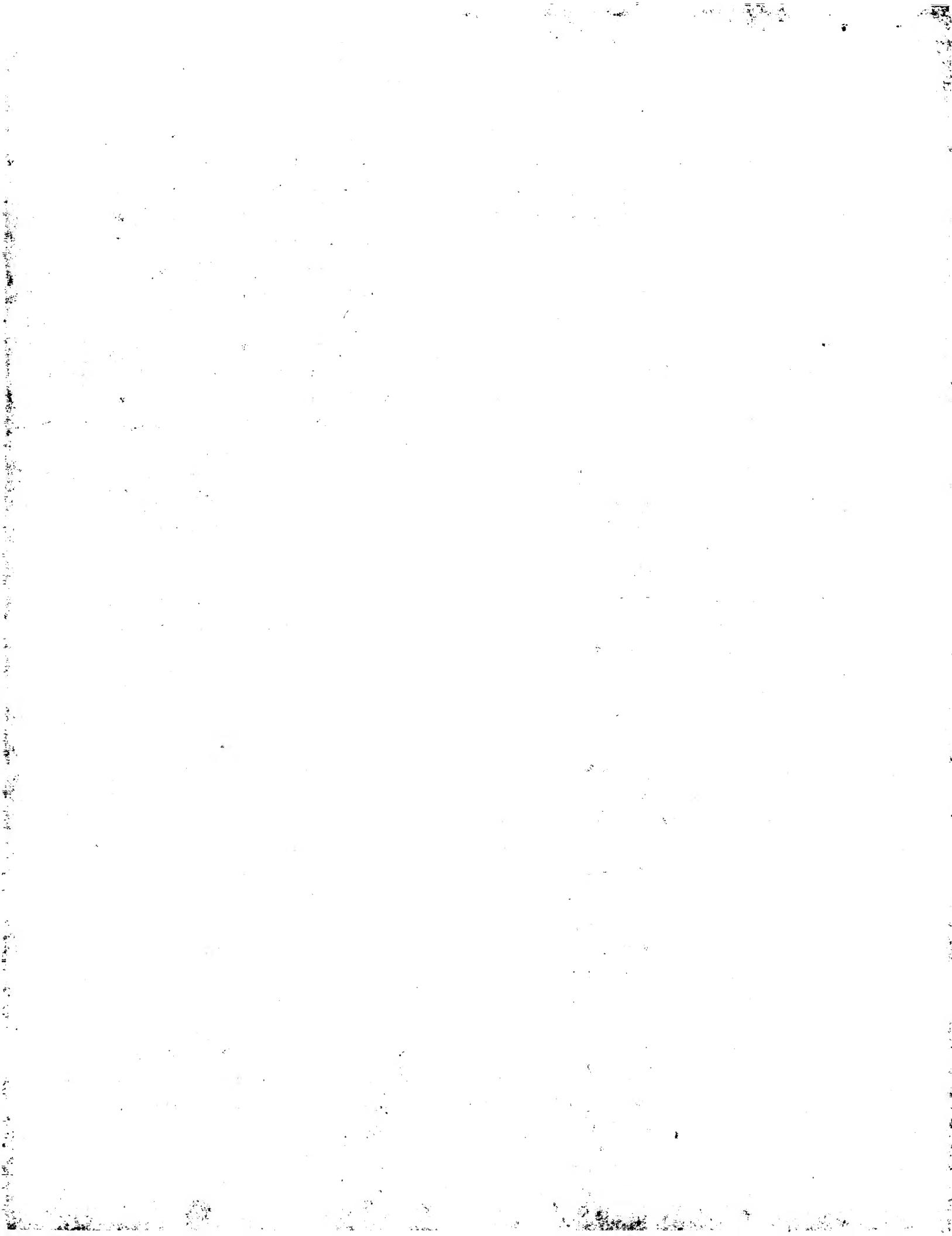
多孔質母材 1 はガラス微粒子の集合体であり、その体積の約 8～10 割が微小な空気で占められているので、D₂O の蒸気は多孔質母材 1 の中心まで非常に短時間で拡散する。従つて本発明によるアイソトープ置換においては、透明なガラス中の O H 蒸気を O D 蒸気に置換する従来法に比べて著しく時間を短縮することができる。

従来、多孔質母材に含有される O H 蒸気を減少させるには、多孔質母材を O₂ または 800℃ 雰囲気

雰囲気を 0.5_a または 800_a 雰囲気にすればよい。O₂ または 800_a は第 1 図において脱水剤導入口 12 から導入する。

つぎに本発明の実施例について述べる。

気相軸付け法で製造した外径 5.0 mm、長さ 800 mm の SiO₂ - GeO₂ 多孔質母材 1 を加熱炉 3 の中に導入して、回転装置 16 により 1.0 rpm で回転させた。加熱炉 3 内に導入口 11 から He ガスを 5 L/min 分流するとともに、発熱体 4 に通電し炉内を 1000℃ に保持した。つぎに温度計測器 7 により 800℃ に保持した D₂O を 500 cc/min の He ガスでバーリングし、その蒸気を配管 9 を経て炉内に導入した。この際ヒーター 10 で配管 9 を 100℃ に保持し、D₂O 蒸気の液化を防いだ。多孔質母



特開2006- 51625 (3)

Aで示す。

また前記実験例において 1090°C の熱処理時に D_{20} のみを 6000 分流し、1500°C の透明ガラス化では D_2 をストップして、80°C に保持した D_{20} を 60000 分の H₂ でバブリングし、D₂₀ 密閉気中でガラス化処理を行つて得た光ファイバの損失特性を第 2 図に曲線 B で示す。

第 2 図に示す曲線 B は通常の気相軸付け法で作製した光ファイバの損失特性である。第 2 図から各光ファイバの OH 基、OD 基含有量を求めた結果、特性曲線 A は OD 基が 0.06 ppm、特性曲線 B は OD 基が 1.00 ppm、特性曲線 C は OH 基が 8.0 ppm であり、本発明が OH 基を含有させる方法として使われていることが明らかになつた。また特性曲線 B から OD 基が 1.00 ppm 含有されても波長 0.85 μm 帯、1.1 μm 帯、1.6 μm 帯に損失 3 dB / Km 以下の低損失域が存在することが明らかになつた。これは OD 基による光吸收位置が OH 基の光吸收位置より長波長側にシフトするためである。OH → OD 遷換による光吸收波長の関係は

単純な路和振動を仮定すると次式のように表わせる。

$$\frac{\nu_H}{\nu_D} = \sqrt{\frac{\mu_D}{\mu_H}} \quad (1)$$

ここで、 ν_H 、 ν_D は、OH、OD の吸収波数、 μ_D 、 μ_H は、D、H の有効質量である。(1)式より求めた OD 基の吸収波長と第 2 図の特性曲線 B から実測した吸収波長を表 - 1 に示す。

表 - 1

OH 基波長 (μm)	OD 基波長 (μm)	
	計算値	実測値
0.58	0.79	0.79
0.68	0.98	0.91
0.78	0.98	0.99
0.88	1.3	1.16
0.98	1.39	1.20
1.06	1.7	1.68
1.12	1.89	1.87

OH 基による基本振動 (2.71 μm) の 2 倍高調波による吸収が波長 1.89 μm 附近で強く現われるが、OD 基に置換すると、1.89 μm の吸収が 1.87 μm にシフトすることが本発明で製造した光ファイバにより明らかになつた。何じく表 - 1 に示した OH 基に起因する吸収がそれぞれ長波長側にシフトし、実測値と計算値が一致することが明らかになつた。このような結果、OD 基が 1.00 ppm 含有されても、0.85 μm、1.1 μm、1.6 μm 帯に低損失域が存在するようになる。

第 2 図に示す特性曲線 B は OH 基が 8.0 ppm 含有されており、波長 0.85 μm の損失が 3.8 dB / Km であるのに対して OD 基が 1.00 ppm 含有された特性曲線 B では 2.4 dB / Km と低損失であり、

8.0 ppm の損失特性を示したが、OH 基を 1.00 ppm 含有すると、0.85 μm における損失は 1.0 ~ 1.8 dB / Km に増加する。

前記実験例では D_{20} によつて OH → OD 遷換を行つたが、 D_{20} を D_2 ガスに置き、 D_2 ガス供給量を 6000 分として OH → OD 遷換を行つたところ、 D_{20} の場合の結果と同様な結果が得られた。

以上説明したように、ガラス微粒子の集合体である多孔質母材を D_{20} や D_2 密閉気中で熱処理してアイソトープ置換 (OH → OD) を行うことを特徴とする本発明によれば、以下のようない点がある。

(i) 製造した多孔質母材を、透明ガラス化する工場で光ファイバ用母材や透明ガラス体を供給す

10 KHz 以上の長尺ODファイバが作製できる。また本発明で明らかになつたように、OD基合石英の多い光ファイバでも低損失性があり、特に波長0.85 μm帯の光損失は100 ppm OD以下において増加しないことから、耐熱封緘用ファイバとして有能である。さらに本発明は光ファイバ用以外の石英ガラスの作製にも適用できる利点がある。

本発明の簡単な説明

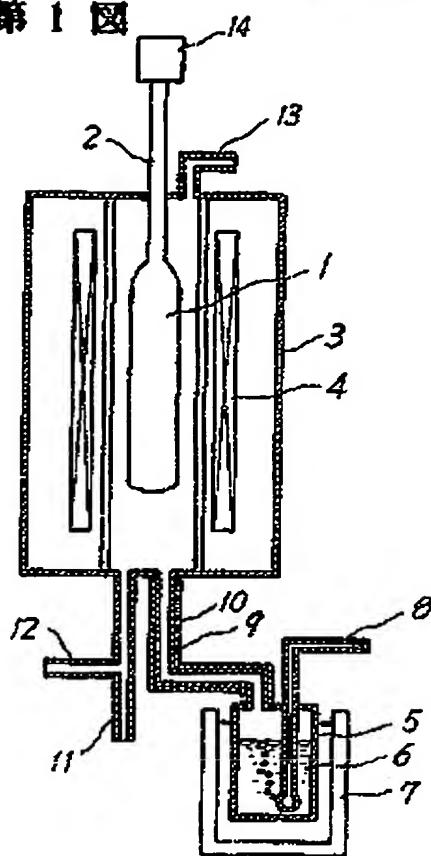
第1図は本発明の一実施例の概略図、第2図は本発明により製造したODファイバの損失特性図である。

構成

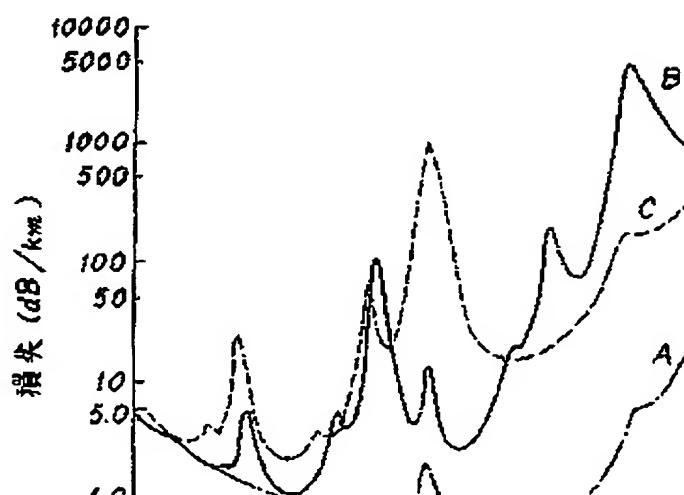
1…ガラス放電管、2…出光材、3…加熱炉本体
4…発熱体、5…容器、6…D₂O、7…温度調節器、8…キャリアーガス導入口、9…配管、10…ヒーター、11…Heガス導入口、12…脱水剤導入口、13…排気口、14…回転および上下移動装置。

特開昭60- 51625 (4)

第1図



第2図



THIS PAGE BLANK (USPTO)